

ПРОГРАММНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ДЛЯ АВТОМАТИЗАЦИИ ПРОЦЕССА АТТЕСТАЦИИ МЕТОДИК АНАЛИЗА И СРЕДСТВ ИЗМЕРЕНИЙ В АНАЛИТИЧЕСКИХ ЛАБОРАТОРИЯХ

Л.И.Владимирова, Г.В.Павлинский

Научно-исследовательский институт прикладной физики при Иркутском госуниверситете
664033, Иркутск, бульвар Гагарина, 20

Предлагаемое программное обеспечение разработано в соответствии с современными требованиями ГОСТа. В программное обеспечение включены программы формирования исходной информации для процесса аттестации, оперативного и выборочного контроля правильности измерений, проверки средств измерений, аттестации средств измерений, методик анализа и стандартных образцов. Программная реализация способа дисперсионного анализа позволяет оптимизировать процесс подготовки проб к анализу.

Владимирова Людмила Иосифовна – старший научный сотрудник НИИ прикладной физики Иркутского госуниверситета.

Область научных интересов: взаимодействие рентгеновского излучения с веществом, рентгено-флуоресцентный анализ, экспрессный аналитический контроль технологических процессов.

Автор более 50 печатных работ.

Павлинский Гелий Вениаминович – доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией рентгеноспектрального анализа НИИ прикладной физики Иркутского госуниверситета.

Область научных интересов: взаимодействие ионизирующих излучений с веществом, первичные и флуоресцентные рентгеновские спектры, рентгеноспектральный анализ, экспрессный контроль технологических процессов.

Автор более 200 печатных работ.

Одной из основных задач аналитических служб предприятий является обеспечение высокого качества и единства измерений. В международной и отечественной практике для гарантии надежности аналитических измерений предусмотрен процесс аккредитации аналитических лабораторий. Процесс аккредитации в Европе регламентируется европейским стандартом, разработанным группой Eurochem/Welac (1,2) и английским стандартом, созданным рабочей группой по аналитической химии NAMAS (3). Отечественная "Система аккредитации аналитических лабораторий" официально введена в действие с 1993 года (4).

Аккредитация лабораторий осуществляется на основе данных об аттестации аналитических методик и средств измерений. Сопоставление требований отечественной системы с совокупными требованиями зарубежных документов (5) свидетельствует об отсутствии противоречий в области аттестации метрологических параметров. В качестве недоработок отечественной системы отмечается отсутствие требований к аттестации методик отбора и подготовки проб к анализу, а так же недостаточное применение в процессе аттестации вычислительной техники.

Действительно, аттестация в аналитической химии - это трудоемкий процесс, который требует больших временных, физических и финансо-

вых затрат на получение достоверного информационного материала и его последующую обработку. Применение вычислительной техники позволяет существенно сократить эти затраты.

Нами предпринята попытка создать в соответствии с требованиями ГОСТа программное обеспечение, которое позволяет автоматизировать отдельные этапы аттестации. Автоматизация процесса аттестации, кроме уменьшения его трудоемкости, позволяет получить более объективную и достоверную, с точки зрения статистических решений, информацию. Предлагаемый пакет может быть использован для аттестации любых нестандартизованных средств измерений и различных методик анализа химического состава анализируемых материалов.

Общие сведения о предлагаемом программном обеспечении

Созданное программное обеспечение делает возможным решение следующих задач:

- аттестация средств измерений аналитических сигналов, поставляющих исходную информацию для расчета химического состава анализируемых проб;
- проверка измерительной аппаратуры во время проведения измерительных работ;
- аттестация аналитических методик определения химического состава анализируемых материалов;
- аттестация стандартных образцов (СО);
- оперативный и выборочный статистический контроль, являющийся основой для получения информации о степени достоверности результатов измерений и качества анализа;
- планирование экспериментальных исследований при аттестации;
- выбор оптимальных условий и оценка погрешностей при подготовке проб к анализу;
- сбор статистического материала и его обработка для аттестации методик пробоподготовки.

Программное обеспечение состоит из отдельных функционально связанных программ и модулей. Такой подход позволяет оперативно вносить в программное обеспечение изменения с учетом возможного пересмотра отдельных требований Госстандарта по мере накопления опыта аккредитаций отечественных лабораторий и работы уже аккредитованных лабораторий.

Результаты работы при проведении аттестации выводятся на печать в соответствии с требованиями Стандарта (4.6).

Формирование исходной информации для процессов аттестаций

В каждую программу аттестации входит модуль подготовки данных. Если аналитический прибор не связан с вычислительной машиной, то ввод данных осуществляется с клавиатуры ЭВМ. Введенные данные записываются на диск в виде файлов и считываются по мере обращения к различным режимам аттестации. Модуль подготовки данных оснащен редактором, который позволяет контролировать правильность вводимой информации и при необходимости вносить дополнения или исправления. После ввода информация проходит статистическую обработку на достоверность: учитываются случайные выбросы, оценивается значимость отдельных параметров, их доверительные вероятности и т.д.

Наиболее эффективным является использование предлагаемого программного обеспечения при стыковке ЭВМ с аналитическим комплексом. Стыковка с ЭВМ не только исключает субъективные ошибки, но и позволяет автоматически контролировать проведение измерений на всех этапах аттестации. Примером такой организации процесса сбора информации для задач аттестации служит разработанный нами вариант программного обеспечения, адаптированного к работе с рентгено-флуоресцентным аналитическим комплексом СРМ-25-ЭВМ. В такой адаптированный пакет входят дополнительно программы управления работой аппарата и программы выполнения анализа.

Оперативный и выборочный статистический контроль. Проверка средств измерений

В программное обеспечение в соответствии с пунктом 5.11 требований "Руководства по качеству" (4) введены процедуры оперативного и статистического контроля качества и точности результатов количественного химического анализа (КХА) с целью объективной оценки фактического состояния и управляющих воздействий для поддержания качества измерений на требуемом уровне. Контроль осуществляется с использованием контрольных образцов.

Измерение интенсивностей аналитических сигналов и состава контрольного образца позволяет исследовать стабильность режимов съемки и аналитических параметров методик при определении элементов. При этом устанавливается необходимость учета аппаратного дрейфа или необходимость переградуировки аналитических

зависимостей. По накопленным данным через выбранные промежутки времени проводятся статистические исследования работы измерительной системы и правильности измерения содержаний определяемых элементов. Данные статистического контроля оформляются в виде таблиц и контрольных карт ГОСТ 15893-77. Контрольные карты графически отображают работу измерительной аппаратуры, а так же стабильность параметров градуировочных зависимостей. От обычных графиков они отличаются наличием статистически подсчитываемых верхней и нижней контрольных границ. Для каждого элемента строятся две карты: карта с результатами анализа контрольного образца и карта результатов измерений аналитических сигналов контрольного образца. По накопленным данным составляется статистический отчет и делается соответствующий вывод о дальнейшем продолжении работ. Надежность выводов, основанных на анализе контрольных карт, повышается по мере увеличения числа оперативных проверок. Предупредительным сигналом служит группировка точек около контрольных границ. Сопоставление данных последовательных проверок позволяет вскрыть тенденцию процесса изменений к выходу из подконтрольного состояния, когда изменение условий анализа еще не повлияло существенно на его результаты. При этом объемы контролируемых выборок автоматически устанавливаются в соответствии ГОСТ 18242-72.

Контроль режимов работы аналитического прибора (настройка каналов, стабильность работы отдельных ее блоков и т.п.) осуществляется в программном обеспечении с помощью программы сверки. Алгоритм этой программы составлен в соответствии с требованиями технических условий эксплуатации. По сравнительно небольшому массиву измерений контрольных проб рассчитываются параметры прибора: контрастность аналитических линий, величины аналитических сигналов определяемых элементов, однородность выборок измерений, аппаратные погрешности. Полученные результаты сравниваются с техническими характеристиками прибора и делается вывод его работоспособности. Режим проверки задается в любое необходимое время; результаты сохраняются и протоколируются.

Аттестация нестандартизированных средств измерений (НСИ)

Часть работы по аккредитации аналитических лабораторий связана с аттестацией нестан-

дартизованных средств измерений (4,6). Процедура аттестации средств измерений вызывает большие проблемы у лабораторий, не имеющих служб метрологии и КИП(7). Для уменьшения затрат на получение информации при аттестации НСИ программное обеспечение предусматривает использование накопленных результатов, полученных при проверке проборов или при проведении оперативного статистического контроля. При аттестации НСИ рассчитываются значения оценок сходимости и воспроизводимости результатов измерений, которые сопоставляются с выбранными нормами точности, установленными для конкретных областей содержаний и соответствующих им значений величин аналитических сигналов.

Аттестация методик количественного химического анализа.

Алгоритм аттестации аналитических методик выполнен в соответствии с требованиями ГОСТ 8.010.90 и нормативными документами (1,2,3,8,9.). Реализованы два варианта: оценка точности на основе измерений аттестованных значений в гостированном стандартном образце (ГСО) и оценка точности сравнительных методик на основе измерений состава производственных проб аттестуемой и аттестованной химической методикой. Нормированные значения показателей сходимости, воспроизводимости, правильности и точности рассчитываются по данным 50-100 измерений при двух или трех параллельных. Экспериментальные исследования выполняются отдельными этапами (первый этап предполагает проведение не менее 50-ти измерений). При каждом этапе рассчитываются границы погрешностей метрологических параметров и сравниваются с допускаемыми значениями. Как только погрешности аттестуемых параметров становятся соответствующими требуемым допускам, процесс аттестации заканчивается.

Аттестация стандартных образцов (СО)

Важным условием обеспечения единства измерений в аналитической службе является наличие стандартных образцов. СО необходимы при градуировке методик анализа и при контроле ее качества, а также при контроле технологических процессов и готовой продукции. Программное обеспечение предусматривает несколько алгоритмов аттестации стандартных образцов (8):

- аттестация СО для контроля стабильности

градуировочных характеристик;

- аттестация СО относительно ГСО близкого по составу;

- аттестация СО в случае отсутствия ГСО, с применением контрольных смесей и статистических алгоритмов расчета.

При необходимости хранения образцов предусмотрена программа проверки и контроля стабильности его химического состава в соответствии с ГОСТ(6).

Программа для расчета погрешностей пробоподготовки.

В аналитической практике по проблеме аттестации методик отбора и подготовки проб к анализу давно ведется дискуссия (10). Отечественная система аккредитации аналитических лабораторий не затрагивает требований к подготовке проб анализируемого материала. Она исходит из того, что аналитическая лаборатория занимается только анализом проб, поступающих для КХА. Такой подход может нанести вред при контроле технологических процессов и качества готовой продукции, поскольку погрешности возника-

ют как на стадии анализа проб, так и на стадиях их отбора и подготовки. В некоторых случаях погрешности подготовки проб могут оказаться сопоставимыми с погрешностями самого анализа. Поэтому представляется важным оценивать, оптимизировать и контролировать указанные погрешности.

Для решения поставленной задачи в программное обеспечение включен алгоритм метода планирования экспериментов по схеме многофакторного дисперсионного анализа(11). Программы позволяют разложить суммарную погрешность подготовки проб на ее составляющие, при которых эта погрешность будет минимальной.

Предлагаемый пакет программ был испытан при аттестации химических и физических производственных методик анализа ряда продуктов сталелитейного производства (руды, чугуны, стали, шлаки) и продуктов огнеупорной промышленности (магнезит, магнезитовые и хроммагнезитовые изделия, шамоты, глины различных месторождений, бокситы и т.д.). Во всех случаях были значительно сокращены сроки и стоимость работ по аттестации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Welac Guidance Document № WGD2; Eurochem Guidance Document № 1 Accreditation for Chemical Laboratories. Guidance in the Interpretation of the EN 45000 Series of Standards and ISO/IES Guide 25 Edition. April 1, 1996. P.1-35
2. Европейский стандарт EN 45001:1989 "General criteria for the operation of testing laboratories".
3. Accreditation for chemical Laboratories Edition. October, 1995. P1-16. NAMMAS Information Sheet NIS 45. NAMS Executive, National, Physical Laboratory, Ted-dington, Middlesex, TW 11 OLW, England.
4. Госстандарт РФ. Система аккредитации аналитических лабораторий (центров)//Метрология, 1993. № 6. С.1-40.
5. Филимонов Л.Н. Заводская лаборатория. 1995. Т.63, № 11. С.9-13.
6. Руководство ИСО/ МЭК 25. В кн."Сертификация продукции. Основные положения. Нормативы. Организация. Методика и практика". М.: Из-во стандартов, 1997.
7. Марек Э.М. Заводская лаборатория. 1994. Т.60, №11. С.5-9.
8. Методические указания "Разработка и утверждение стандартных образцов предприятия". МУ-МО-14-4-90. Свердловск, 1990. 51 с.
9. Методические указания. Аттестация нестандартизованных методик. Выполнение измерений и средств измерений химического состава материалов черной металлургии. МУ-МО-14-1-3-90. Свердловск, 1990. 24 с.
10. Разумов И.А. Заводская лаборатория. 1992. Т.58, № 4. С.18-25.
11. Маркова Е.Г., Лисенков А.М. Комбинаторные планы в задачах многофакторного эксперимента. М.:Наука, 1979. 450 с.

* * * * *